

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-020244

(43)Date of publication of application : 28.01.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

H01M 4/38

(21)Application number : 60-160523

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1985

(72)Inventor : YANAGIHARA NOBUYUKI

KAWANO HIROSHI

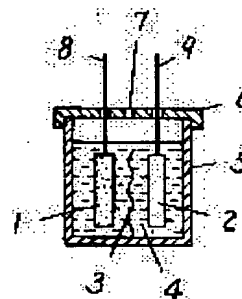
IKOMA MUNEHISA

MORIWAKI YOSHIO

(54) NICKEL-HYDROGEN ALKALINE STORAGE BATTERY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To prevent tearing off of a hydrogen occlusion alloy and improve the cycle life, by containing in, or placing over the surface of, the negative electrode a hydrogen occlusion alloy or hydride, covered with a conductive metal.

CONSTITUTION: The negative electrode 1 is formed pressing a mixture of a powder of hydrogen occlusion alloy with an electrochemical property to occlude and discharge hydrogen and a powder of hydrogen occlusion alloy covered with copper, nickel or the like onto an electrode base, or placing a hydrogen occlusion alloy or the like covered with copper or the like over the surface of an electrode base which is placed with only a hydrogen occlusion alloy or the like. The nickel-hydrogen alkaline storage battery is formed combining the said negative electrode 1, a positive electrode 2 made of nickel oxide, a separator 3, and an alkaline electrolyte 4. Therefore, as well as increasing the discharge capacity per unit weight or unit volume of the electrode, the mechanical strength of the electrode is improved, and the charge and discharge life can be made longer.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-20244

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月28日

H 01 M 4/24
4/38Z-2117-5H
2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ニッケル-水素アルカリ蓄電池

⑰ 特 願 昭60-160523

⑱ 出 願 昭60(1985)7月19日

⑲ 発 明 者	柳 原 伸 行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	川 野 博 志	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	生 駒 宗 久	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	森 脇 良 夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

ニッケル-水素アルカリ蓄電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化ニッケル正極と、水素を可逆的に吸蔵・放出する合金又は水素化合物からなる負極と、アルカリ電解液とを備え、表面が導電性金属によって部分的に被覆され水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金か又は水素化合物粒子を前記負極中に含有するもしくは前記負極の表面に設けたことを特徴とするニッケル-水素アルカリ蓄電池。
- (2) 前記水素を吸蔵・放出しうる電気化学的特性を保持する水素吸蔵合金又は水素化合物粒子に被覆した金属が、銅、ニッケル又はそれらの合金からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のニッケル-水素アルカリ蓄電池。
- (3) 表面が銅、ニッケル又はそれらの合金によって部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化合物粒子と結着剤を含有したペースト型電極を負極としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項

記載のニッケル-水素アルカリ蓄電池。

- (4) 表面が、銅、ニッケル又はそれらの合金によって部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化合物粒子を単独か又は粘結剤と共に負極表面配し、860~1000℃の温度で焼結した焼結型電極を負極としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のニッケル-水素アルカリ蓄電池。
- (5) 表面に銅又はニッケルあるいはそれらの合金によって部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化合物粒子の総量が、負極全体の10~40重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のニッケル-水素アルカリ蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、水素を可逆的に吸蔵・放出する合金又は水素化合物からなる水素吸蔵電極を負極とし、酸化ニッケル電極を正極とするニッケル-水素蓄電池に関するもので、とくに負極の改良に関する。

従来の技術

可逆的に水素を吸蔵・放出する合金(以下水素

吸蔵合金と云う)や水素化合物を用いる水素吸蔵電極を負極とするアルカリ蓄電池においては、電池の充・放電サイクルによって、負極を構成する水素吸蔵合金又は水素化合物が細分化し、電極支持体から脱落したり、膨張や亀裂をおこして電池性能の低下がおこる。この現象はとくに開放型アルカリ蓄電池に顕著に現われる。そこで、水素吸蔵合金粉末の表面に銅(Cu)を被覆する事によって上記の問題点を解決しようとする試みが提案されている(特開昭50-111546号)。すなわち、水素吸蔵合金粉末の表面に銅の無電解メッキを施す事により、合金自体を保護すると共に合金自体の機械的強度と電気伝導性の増大を図った蓄電池用負極が提案されており、この水素吸蔵電極を負極とし、セパレータを介して公知のニッケル正極と組合わせてアルカリ蓄電池が考えられている。

発明が解決しようとする問題点

前記の銅で表面を被覆した合金を負極に用いると、無焼結及び焼結電極いずれにおいても、電極

自体の機械的強度と導電性はよくなり、電池性能は向上することが考えられる。しかしその一方で合金の表面を被覆する金属は水素と反応しない物質体を選択しているため、水素の吸蔵・放出特性すなわち、電気化学的に水素の吸蔵・放出によって規制を受けるエネルギー貯蔵容量には無関係である。したがってこの金属部分が多いとその量だけ単位重量当りの容量又は出力は減少することになる。たとえば、水素吸蔵合金の容量密度0.25 Ah/g (約1 Ah/100)に対して、無電解メッキによって合金粒子の表面に銅を被覆すると全体の合金量に対して20~40wt%程の多くの銅を使用するので、先の容量密度は80~80%まで低下し、高エネルギー密度の蓄電池を構成することが困難となる。

元来アルカリ蓄電池においては、一定体積中に正極と負極の占める容積は定まっているので、負極の占める容積の増大は正極の占める容量の減少を招き、正極律則の放電容量が減少するという問題を有している。

問題点を解決するための手段

本発明は酸化ニッケル正極と、水素を可逆的に吸蔵・放出する合金又は水素化合物からなる負極と、アルカリ電解液とを備え、表面を導電性金属たとえば、銅、ニッケル、又はそれらの合金によって部分的に被覆した水素を吸蔵・放出しうる電気化学的特性を保持する水素吸蔵合金又は水素化合物粒子を前記負極中に含有させるかもしくは負極の表面に設けてニッケル-水素アルカリ蓄電池とすることによって上記の問題点を解決したものである。

さらに本発明は前記負極中に、表面が銅、ニッケル又はそれらの合金によって部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化合物粒子と結着剤を含有したペースト型電極の負極および前記負極の表面に表面が銅、ニッケル又はそれらの合金によって部分的に被覆した水素吸蔵合金又は水素化合物粒子を単独か又は粘結剤と共に配し、850~1000℃の温度で焼結した焼結型電極を負極に用いたニッケル-水素アルカリ蓄電池である。

作用

水素吸蔵合金粉末と、導電性のある金属たとえば銅、ニッケル又はそれらの合金で被覆した水素吸蔵合金粉末を結着剤と共に混合し電極支持体を介して加圧・乾燥して電極とする事により、導電性金属で被覆した水素吸蔵合金単体よりは、その使用量を大幅に軽減することができるので、単位重量、容積当りの容量密度が向上すると共に放電特性(放電電圧と放電容量利用率が高い)も優れているために従来型蓄電池では得られない高音量型のアルカリ蓄電池が出来る。または、両者の混合物を電極支持体を介して高温熱処理(焼結)する事により、電極自体の機械的強度も向上し、充・放電サイクルの長寿命化が図れる。

一方、水素吸蔵合金又は水素化合物粉末からなる電極基体の表面にのみ、導電性のある金属たとえば銅、ニッケル又はそれらの合金で被覆した水素吸蔵合金又は水素化合物粉末を形成することにより、同様に機械的強度の向上、単位重量、容積当りの放電容量の向上につながる。また、放電特性(高率放電特性)にも優れる。これは銅、ニッケル又

はそれらの合金などの導電性物質粒子が電極内部で水素吸蔵合金粉末と効率よく接触し合っていることによる作用と、銅、ニッケル又はそれらの合金で被覆した合金自体も放電容量に関与しているために重量、容積当りの容量アップになっている。一方、電極表面が銅、ニッケル又はそれらの合金で被覆された水素吸蔵合金粉末から形成されるとこの銅、ニッケル又は合金の被覆面で粒子同志が接触・結合しているため、電極自体の抵抗の減少、機械的強度の増大の他に単位重量、容積当りの容量増加が期待できる。

実施例

以上実施例により本発明を説明する。

実施例1

市販のMm (ミッシュメタル、La : 80, Ce : 25, Nd : 7, Pr, その他B), Ni (純度99%以上), Co (純度99%以上)の各試料を一定の組成比に秤量し、水冷銅るつぼ内に入れ、アーク溶解炉によって加熱させ、 $MmNi_3Co_2$ 合金を製造した。この合金を粉砕機で300 μ m以下まで細かく粉砕し、電極合金の試

料をaとした。

つぎに、この電極合金の試料aの一部を取り、この合金の表面に無電解メッキ法により銅の被覆膜を部分的に形成させた。その無電解メッキの条件はつぎの通りである。

成 分	濃 度
硫 酸 銅	15 g/l
炭酸水素 ナトリウム	10 g/l
酒石酸カリウムナトリウム	30 g/l
水 酸 化 ナ ト リ ウ ム	20 g/l
ホルマリン (37%)	100 ml/l
温 度	24 °C

この合金は一見、合金粒子の表面に均質な金属被覆膜を形成しているが、まだ多くの穴、割れ目が存在している。この穴、割れ目があるために部分的な被覆膜を形成していることになる。この穴、

割れ目を通して水素の吸蔵・放出が行なわれているものと考えられる。この銅を被覆した合金試料をbとした。

つぎに、a粉末80wt%、b粉末20wt%を加え、ポリビニルアルコールのような結着剤と共によく混練して、電極支持体(穴開き板:別名パンテングメタル)の両側に塗着、加圧、乾燥、リードを取り付け負極とし、公知の酸化ニッケル正極とセパレータを用いて極板群を構成し、アルカリ性電解液を入れてアルカリ蓄電池とし、この蓄電池をAとする。この蓄電池の構成を第1図に示す。金属で被覆した合金又は水素化合物を含む水素吸蔵電極からなる負極1、酸化ニッケルからなる正極2、両極の間に位置するセパレータ3が電解液4の中に浸っている。5は電槽、6は蓋、7は注液口、8と9は負極と正極のリード端子である。

第2図は水素吸蔵合金からなる電極構造を模式的に表わしたものである。第2図Aは本実施例1で示す電極である。○印がaを示し、●印がbを

示している。

第2図Bはつぎに示す本実施例2で示す電極である。第2図Cは従来例として取り上げた電極である。

実施例1における負極の大きさは40mm×50mm、厚さ1.2mmとした。負極容量の比較を行なうために、正極容量は負極容量よりも大きくし、負極律則で容量規制を行なった。充電・放電電流共に500mAとした。充電時間は放電時間の約1.3倍とした。終止電圧は1.0Vとした。

従来型のアルカリ蓄電池としては、第1図の電池構成で第2図のCの電極構造を採用し、負極の大きさは40mm×50mm、厚さ1.2mmとし、前者と全く同じ体積の負極とした。B粉末にポリビニルアルコールのような結着剤を加え、よく混練して電極支持体(穴開き板)の両側に塗着、加圧乾燥してリードを取り付け負極とし、公知の酸化ニッケル正極とをセパレータとて極板群を構成し、アルカリ性電解液に浸してアルカリ蓄電池を構成した。この蓄電池をBとする。

第3図、第4図にAの電池とBの電池の放電容量の比較を示す。第3図は500mA放電(0.2Cに相当:5時間率放電)時の性能である。Aの電池は1.0V以上の端子電圧を5時間保持しているのに対して、Bの電池は3.6時間しか保持されない。Bの電池はAの電池に対して約30%程容量低下している。これは、単位容積当りの容量(Ah/cc)が小さく、それだけ有効な合金が少ない事を意味している。

第4図は2500mA放電(1Cに相当:1時間率放電)時の性能である。Bの電池はAの電池に対して約30%程容量が低下している。しかも1C放電のような高率放電特性も優れていることがわかる。また、放電電圧においてA、Bの電池とも殆んど大差ない。充・放電サイクル寿命も100サイクルを経過しているがほとんど変わらない。従って、従来の特性に加えて、本発明型電池は一定容積を示める電池系において容量が大幅に改善することができた。

実施例2

単位容積当りの容量が小さいので、電池容量が低く出ている。このように、焼結電極に対しても実施例1と同様な傾向がある。また、高率放電電圧、充・放電サイクル寿命においてC、D電池共殆んど大きな差は認められなかった。

ここでは開放型蓄電池を作り、負極の容量比較を行なったが、密閉型蓄電池の負極に用いても同様な効果が期待できる。すなわち、一定容積中に活物質をつめるわけであるから、単位容積当りの容量(Ah/cc)が小さくなるとそれだけ、所定の容量を確保するためには負極材料を多く入れることになる。多くなった分量だけ正極材料の占める部分が少なくなるので、電池容量が低くならざるを得ない。今、実施例1で作った負極を用いて単2サイズの密閉型アルカリ蓄電池を作って容量試験を行なった所、本発明の蓄電池では2.0Ahの容量が出るのに対して従来型蓄電池では1.6Ahの容量しか出ない。充電・放電電流はすべて0.2C相当の電流で行なった。

また、電極の表面にB層を形成させる事によ

実施例1で製造した合金粉末(a)を電極支持体(発泡状メタル)内に充てんした後、さらにこの両側面に銅を被覆した水素化合金粉末(前以って、水素の吸蔵と放出をくりかえして水素化した試料粉末)(b')を加圧充てんしてb'の層を形成させた。なお、重量比率で約10wt%のb'粉末を用いた。ついで、加圧・乾燥した後、真空中で高温でのホットプレスを行なうか、または真空中で550°Cの温度で5時間焼結処理を行なった。表面の粉末粒子は強固に焼結され、機械的強度の強い電極が出来た。この電極をCとする。蓄電池の構成や充・放電条件はすべて実施例1と同じとして容量試験を行なった。

従来の電極として、B粉末のみを発泡状メタル内に充てん、加圧した後、真空中で5時間、焼結した電極をDとする。試験条件は実施例と全く同じであり、電極の容積はCと全く同じである。

この蓄電池の放電容量試験の結果より、C電池は2.4Ahの容量を示したのに対して、D電池では1.7Ah程度しか容量を示さなかった。これは

て、過充電時にニッケル正極から発生する酸素によって、負極合金が酸化されることを防止する役目も持っており、耐酸化性に強い電極を有する蓄電池をも提供する事になる。この点に関しては、さらに長寿化が期待できるものである。

実施例では導電性金属として銅について述べているが、ニッケルについても同様な事が云える。このように無電解メッキが可能で金属又は合金でしかも導電性のある金属材料なら何でも可能である。

水素吸蔵合金として $MnNi_3Co_2$ を用いているが、他の希土類-ニッケル系でも同じである。また、 Ti_2Ni のようなチタン-ニッケル系でもよい。最初の出発物質として水素吸蔵合金を用いても、水素化合物を用いても同じ効果がある。無電解メッキの場合は合金より水素化しておく方が表面が活性となり、メッキしやすい。したがって、水素化した合金を無電解メッキの方が好ましい。

金属を被覆する水素吸蔵合金は合金であっても水素化合物であっても基本的には同じ効果を有する

が、その量は全体の10wt%以下ではその効果が少なく、40wt%以上とすると容量低下が10%以上となり、容量当りのコストが高くなり実用的でなくなる。したがって、耐久性、コストを考えれば、10~40wt%が最適な範囲である。

実施例であげた焼結温度を850℃としたが、850℃~1000℃が最適である。850℃以下では焼結する時の強度が弱く大きな効果が出ない、銅の融点は1083℃であるから1000℃以上では過焼結して表面積を小さくし容量を著しく減少させるために、850℃~1000℃が最適である。また他の焼結方法としてホットプレスする事によって、加圧と焼結を同時に行なう事も出来る。表面積、多孔度がやや小さくなるが、機械的強度は強くなる。

発明の効果

以上のように、本発明によれば機械的強度があり、しかも耐久性からサイクル寿命が長く、高率放電特性の優れている事に加えて、負極の容量密

度が高く放電容量の大きなニッケル-水素アルカリ蓄電池が得られる。

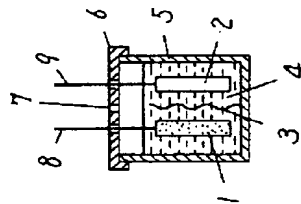
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電極を用いたニッケル-水素アルカリ蓄電池の構成を示した図、第2図A、B、Cは電極構成を模式的に示した図、第3図、第4図は本発明の電池と従来型電池の放電特性の比較を示した図である。

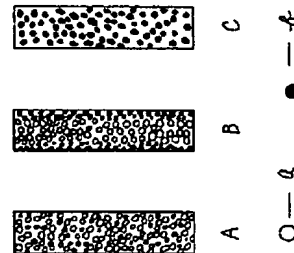
1……負極、2……正極、3……セパレータ。

代理人の氏名 井野士 中 尾 敏 男 ほか1名

1---負極
2---正極
3---セパレータ

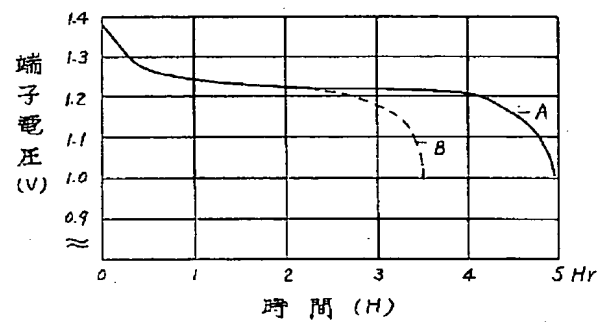


第1図

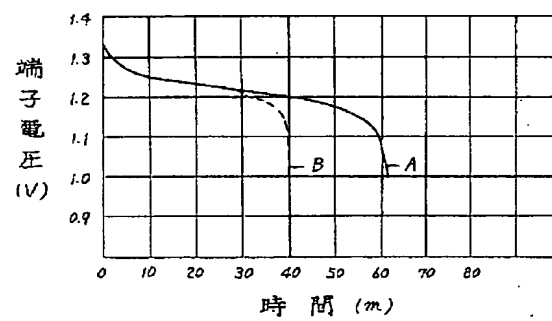


第2図

第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.